ÜBER

FLAVON-DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT LÖWY

AUS LUDITZ (BÖHMEN).

WIEN 1897.

DRUCK UND VERLAG VON M. SALZER.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde am k. k. Technologischen Gewerbe-Museum zu Wien in der Zeit vom April bis November 1896 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. P. Friedländer

für die mir während der Ausführung dieser Arbeit durch Rath und That zutheil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

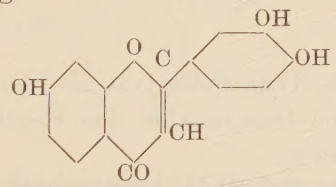
https://archive.org/details/IA41548622_0047

Einleitung.

Unter der großen Zahl der natürlich vorkommenden Pflanzenfarbstoffe beanspruchen verschiedene gelbe (in der Eichenrinde, dem Fisetholz, Gelbholz, den Pappelknospen enthaltene), sowohl in technischer, wie in wissenschaftlicher Hinsicht, ein hervorragendes Interesse, welches bereits eine große Zahl von Untersuchungen zutage gefördert hat.

Die Constitution einiger dieser Verbindungen, welche anscheinend sehr nahe verwandt sind, wurde jedoch erst durch die schöne Untersuchung von Herzig[1]) aufgeklärt.

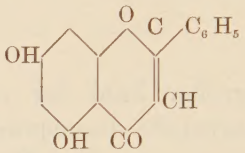
Derselbe fand, dass das Fisetin nach der Äthylierung sich durch Natronlauge in Protocatechusäure und Dioxyacetophenonalkohol spalten lässt und gab demselben folgende Formel:



In naher Beziehung stehen hierzu nach Herzig die Farbstoffe der Quercetrine, des Fisetholzes, sowie der Kreuzbeeren.

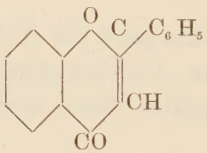
[1]) Monatshefte für Chemie, 1893, S. 39 und 53.
„ „ „ 1894, „ 683.
„ „ „ 1895, „ 906.

Eine ähnliche Constitution machte v. Kostanecki auch für das Chrysin auf Grund der Untersuchungen von Piccard wahrscheinlich:

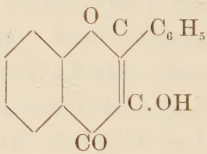


welches mit Alkalien — je nachdem es die Säurespaltung oder die Ketonspaltung erleidet — neben Phlorglucin entweder Benzoësäure und Essigsäure oder Acetophenon und Kohlensäure liefert.

Bezeichnet man nun nach dem Vorschlage von v. Kostanecki die Muttersubstanz dieser Verbindungen:



Flavon.



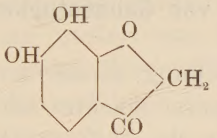
Flavonol.

als Flavon, das Hydroxylderivat als Flavonol, so wäre das Chrysin als Dioxyflavon, das Fisetin als Trioxyflavon aufzufassen.

Angesichts der oben angegebenen Spaltung der Farbstoffe, unter Bildung von Oxyacetophenon-Derivaten, schien es nicht aussichtslos, zu versuchen, ob sich aus derartigen Verbindungen nicht auf synthetischem Wege Substanzen darstellen ließen, welche mit den natürlichen Farbstoffen entweder identisch oder isomer wären.

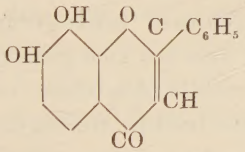
Ein Versuch nach dieser Richtung wurde zuerst von P. Friedländer und H. Rüdt ausgeführt.[1])

Dieselben ließen Benzaldehyd auf eine Substanz einwirken, welche durch Abspaltung von Salzsäure aus Trioxyacetophenonchlorid, von Nencki erhalten war, und welcher die Formel:



zukommt.

Durch die nachstehende experimentelle Untersuchung glaube ich den Beweis beigebracht zu haben, dass das von P. Friedländer und H. Rüdt beobachtete Condensationsproduct dieses Körpers mit Benzaldehyd in der That, ebenso wie die schon Genannten vermutheten, als Flavon-Derivate betrachtet werden müssen, und dass demselben die Constitutionsformel



zukommt.

Dasselbe wäre hiernach ein Isomeres des Chrysins.

Man kann erwarten, dass man nach dieser Methode unter Anwendung der geeigneten Ausgangsmaterialien die Synthese der natürlichen gelben Farbstoffe verwirklichen kann.

[1]) Ber. 29. 878.
„ 29. 1751.

Darstellung von Gallacetophenonchlorid.

Bei der Darstellung dieses von Nencki zuerst beschriebenen Körpers machte ich einige Beobachtungen, die infolge ihrer Einfachheit für die Darstellung desselben von einigem Interesse sein dürften, umsomehr, als die Originalabhandlung, in russischer Sprache, den meisten Chemikern nicht zugänglich sein dürfte.

Ich verfuhr folgendermaßen:

20 g Pyrogallol und 20 g Monochloressigsäure wurden in einem Kolben geschmolzen und dann auf eine Temperatur von 120°—125° erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden dann als wasserentziehendes Mittel 14 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt und auf 150° bis 155° erwärmt. (Es hat sich gezeigt, dass bei dieser Temperatur die erzielte Ausbeute sowohl am besten war, wie auch eine leichte Reinigung der im Kolben schwarz erscheinenden dicken Flüssigkeit sehr gut vor sich gieng.)

Es gibt die Vereinigung oben genannter Körper eine heftige Reaction, welche als beendigt angesehen werden kann, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat.

Die Reaction nimmt folgenden Verlauf:

$$3\,C_6H_3(OH)_3 + 3\,CH_2Cl.COOH + PO\,Cl_3 =$$
$$= 3\,C_6H_2(OH)_3\,CO.CH_2Cl + P.(OH)_3 + 3\,HCl.$$

Mit circa 120 ccm Wasser wurde die dunkle Reactionsmasse aus dem Kolben in ein Becherglas gespült und rasch abgekühlt (mit Eis). In kurzer Zeit bildete sich ein Krystallbrei, den ich am Saugfilter filtrierte und mit wenig eisgekühltem Wasser auswusch, bis die Reactionsmasse hellbraun erschien. Dann wurde dieselbe auf Thonteller gebracht, bei 70° getrocknet und am besten aus Xylol krystallisiert. Schon nach der ersten Krystallisation erschien die Reactionsmasse rein und kann in diesem Zustande zur weiteren Verarbeitung und ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Darstellung von Triacetylgallacetophenonbromid.

Um das zu den vorgenommenen Condensationen nöthige Bromproduct zu erhalten, mussten die 3 Hydroxylgruppen des Gallacetophenons „geschützt" werden.

Bei der Bromierung letztgenannten Körpers hat es sich gezeigt, dass nur wenig seitenbromiertes, hingegen mehr Kernbromproduct entstand. Anders jedoch verhielt sich der Körper nach der Triacetylierung. — Es gelang mir auf diese Art die monobromierte Seitenkette zu erhalten.

Die bequemste Art der Darstellung des bisher unbekannten Triacetylkörpers gelang erst nach längeren Versuchen.

Ich behandelte zunächst die abgewogene Menge Gallacetophenon mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat, doch erhielt ich, selbst nach mehrmaligem Aufkochen obiger Lösung, stets nur die Diacetylverbindung.

Desgleichen versuchte ich die Darstellung der Triacetylverbindung durch Erhitzen von Gallacetophenon mit der berechneten Menge $(C_2 H_3 O)_2 O$ im Rohr, bei einer Temperatur von 160°—170° durch circa 2 Stunden.

Obzwar diese Darstellungsweise der Triacetylverbindung genügende Ausbeute lieferte, so war die Reinigung des nach dieser Methode bereiteten Körpers mit Schwierigkeiten verbunden. Nach oftmaligem Waschen mit Äther und ebenso wiederholtem Krystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol-Ligroïn, Äther-Alkohol, erhielt ich keine gute Ausbeute.

Am besten stellte ich obiges Product dar, indem ich 1 Theil Natriumacetat (wasserfrei) in 3 Theilen Acetanhydrid löste und dann 1 Theil Gallacetophenon hinzufügte.

Nach 2—3maligem Aufkochen wurde die Lösung in viel Wasser gegossen. Alsbald erstarrt das zu Boden gesunkene Öl, welches man nach dem Abgießen nochmals mit kaltem Wasser behandelt. Hierauf wird die graue Masse auf Thonteller gebracht und dann aus Äther-Alkohol (3 : 1) umkrystallisiert.

Große, rhomboëdrische, gut messbare Krystalle sind das Ergebnis, welche in reinem Zustande den constanten Schmelzpunkt von 83° zeigen. Auch die Ausbeute ist eine sehr gute. Um sich davon zu überzeugen, dass eine vollständige Triacetylierung stattgefunden, versetzt man das reine, in wenig Alkohol gelöste und mit Wasser verdünnte Product mit einigen Tropfen $Fe_2 Cl_6$.

Bei vollständiger Acetylierung darf keine Farbenreaction eintreten.

Sind jedoch die Hydroxylwasserstoffe nicht vollständig durch die Gruppe $CO.CH_3$ ersetzt, so zeigt sich deutliche Violettfärbung bei Anwendung von obigem Reagens.

Das Triacetylproduct ist in Äther schwer, leicht in warmem, minder gut in kaltem absoluten Alkohol löslich, sehr leicht hingegen in Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroïn.

0·1533 g für die Analyse verwendet, ergaben 0·3196 g Kohlendioxyd und 0·0677 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C = 57·14%	56·86%
H = 4·76%	4·90%

Um nun das Bromproduct darzustellen, wurden 10 g Triacetylgallacetophenon in wenig Benzol gelöst und berechnete 5·4 g Brom, ebenfalls in Benzollösung, unter Erwärmung, bei Einfluss des Sonnenlichtes, allmählich eingetragen.

Zweckmäßig ist es bei dieser Reaction etwas geschlämmte Kreide zu verwenden, welche, in der Lösung suspendiert, den sich bei der Bromierung entwickelnden Bromwasserstoff zersetzt,

$$C_6H_2.(O.CO.CH_3)_3.CO.CH_3 + 2\,Br = \rightarrow$$
$$\rightarrow = C_6H_2.(O.CO.CH_3)_3.CO.CH_2Br + HBr;$$

denn derselbe wirkt im status nascendi verseifend auf die Acetylgruppe des Triacetylkörpers — es tritt nur unvollkommene Seitenbromierung ein.

Nach dem Vollenden der Bromierung versetzt man den Inhalt des Kolbens mit etwas Wasser, hebt die obere Schichte im Scheidetrichter ab und lässt in einer Schale das Benzol verdunsten. Beim Verreiben

des zurückbleibenden Öls mit kaltem absoluten Alkohol, scheidet sich das Bromproduct in reinen, weißen Krystallen ab, die in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich, jedoch aus warmem in rhomboëdrischen Formen sich abscheiden und den constanten Schmelzpunkt von 103° zeigen.

Die Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung vorzunehmen, empfiehlt sich aus dem Grunde nicht, da, infolge der schweren Löslichkeit des Triacetyl-Gallacetophenons in obigem Lösungsmittel, unverhältnismäßig große Mengen desselben angewendet werden müssen. Doch gelingt die Bromierung auch unter diesen Verhältnissen, bei Anwendung vorgenannter Maßregeln.

0·1592 g angewandte Substanz gaben 0·796 Ag Br.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_7Br$:	Gefunden:
Br = 21·39%	21·22%

Condensation von Chlorgallacetophenon mit Benzaldehyd.

Berechnete Mengen von Gallacetophenonchlorid und Benzaldehyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst, hierauf geringe Mengen von concentrierter Kalilauge hinzugefügt.

Mit schön violettrother Farbe löst sich der Inhalt des Kolbens.

Als genügend alkalisch kann die Lösung angesehen werden, wenn beim Schütteln die Ränder der das Glas benetzenden Flüssigkeit beim Ablauf nicht gelb oder braun, sondern violettroth erscheinen.

Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Allmählich scheidet sich ein krystallinischer

Körper ab. Im Verhältnis zur angewandten Substanz erscheint derselbe in fast quantitativer Ausbeute mit dem Schmelzpunkte von 221°.

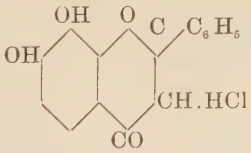
Ich habe nun an der Hand des oben beschriebenen, von P. Friedländer entdeckten Körpers, denselben durch Darstellung einiger Salze näher charakterisiert und Condensationsversuche mit substituierten Benzaldehyden angestellt.

Das salzsaure Salz.

Versetzt man eine concentrierte alkoholische Lösung von Dioxyflavon mit concentrierter Salzsäure, so scheidet sich ein in schönen, rothen Nadeln krystallisierender Körper ab, den ich für ein Additionsproduct gleicher Moleküle Salzsäure und Dioxyflavon hielt.

Leider gelang es mir nicht, diesen Körper in der gewünschten Weise zu analysieren.

Er dürfte vermuthlich die Constitution



haben, indem die Salzsäure additionell an das Kohlenstoffatom, benachbart zu CO tritt, und an dieser Stelle die doppelte Bindung löst. Schon beim Stehen an der Luft, sowie beim Waschen mit Wasser zersetzt sich dieses Salz, dabei in seine Componenten zerfallend.

Ein Versuch, den im Exsiccator getrockneten Körper titrimetrisch zu untersuchen, (Indicator: Farbenumschlag von der sauren in die alkalische Lösung), ergab stets ein zu niedriges Resultat an Salzsäure.

Eine ähnliche Substanz entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.

Auch das Schwefelsaure Salz, sowie das Salz beim Behandeln mit Eisessig, sind zwar von guter Krystallisations-, allein von ebensolcher mangelhaften Bestimmungsfähigkeit.

Mit $Fe_2 Cl_6$ erhielt ich ein Eisensalz.

Dasselbe fällt aus der verdünnten, alkoholischen Lösung in Form eines braunen, amorphen, in kaltem Alkohol fast unlöslichen, in warmem jedoch leicht löslichen Niederschlags heraus. Um das Thonerdesalz zu erhalten, behandelte ich die wässerige, alkoholische Lösung des Dioxyflavons mit $Al_2 (SO_4)_3$. Orangerothe Nadeln sind das Ergebnis dieser Reaction. Das Product ist schwer in kaltem, doch in warmem Alkohol gut löslich.

Ich versuchte nun das Baryumsalz herzustellen und zu analysieren, was mir auch ziemlich gut gelang.

Die wässerige alkoholische Lösung der Condensation wurde mit einer heißen Lösung von $Ba(OH)_2$ übergossen.

In schönen, dunkelvioletten Nadeln scheidet sich dieses Salz rasch ab, das ich im Exsiccator trocknete. Doch darf auch diese Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht mit Wasser gewaschen werden.

0·218 g angewandte Substanz ergaben nach dem Glühen 0·085 g $BaSO_4$

Berechnet für $(C_{15} H_9 O_4)_2 Ba$:	Gefunden:
$Ba = 21·35\%$	$22·91\%$

Um zu constatieren, welche Farbenreaction das Dioxyflavon mit concentrierter Schwefelsäure gibt,

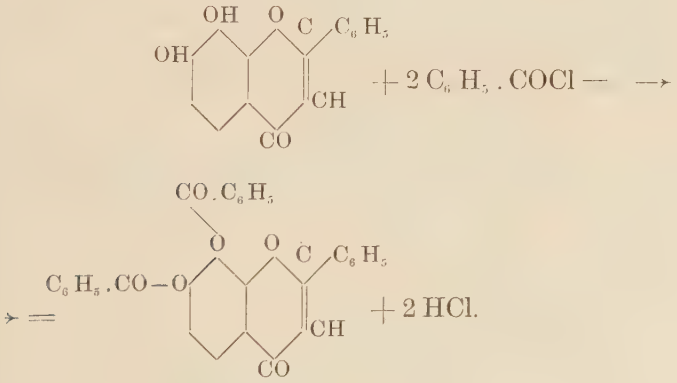
brachte ich circa 0·001 g der Substanz auf ein Uhrglas, auf welchem diese, mit geringer Menge von H_2SO_4 verrieben, sich intensiv orangefarben löste.

Dibenzoylverbindung von Dioxyflavon.

Die berechnete Menge von Dioxyflavon wurde mit der 2fachen Menge von Benzoylchlorid in überschüssig alkalischer Lösung bis zum Verschwinden des Chloridgeruches geschüttelt.

Allmählich scheidet sich die Dibenzoylverbindung ab; dieselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schon nach der ersten Krystallisation erhielt ich dieselbe in Form sammtartiger weißer Nadeln, die den Schmelzpunkt von 192·5°—194° zeigten.

Der Verlauf der Reaction ist hiebei folgender:



Der analysenreine Körper ergab bei der Verbrennung von:

0·2113 g Substanz,

0·5793 g Kohlendioxyd und 0·0770 g Wasser.

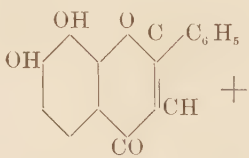
Berechnet für $C_{15}H_8O_4(CO.C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C = 75·32%	74·77%
H = 3·89%	4·05%

Darstellung von Monomethyläther des Dioxyflavons.

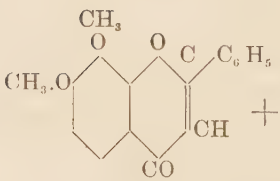
Bevor ich an die Darstellung des Monomethyläthers gieng, suchte ich die beiden Hydroxylwasserstoffe des Dioxyflavons durch den Methylrest zu ersetzen, und auf diese Weise den Dimethyläther zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke behandelte ich berechnete Mengen der Condensation folgendermaßen:

Ich löste dieselbe in Methylalkohol und versetzte mit der berechneten Menge Jodmethyl. Hierauf erhitzte ich am Rückflusskühler, fügte durch einen Trichter 2 Moleküle des berechneten Ätznatrons, in sehr wenig Wasser gelöst, hinzu und veranschaulichte mir die Reaction folgendermaßen:



$+ 2\,CH_3J + 2\,NaOH = \rightarrow$

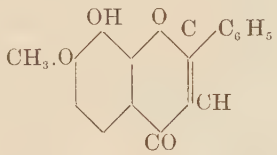


$\rightarrow$ — $+ 2\,NaJ + 2\,H_2O.$

Die bei dieser Reaction eintretende Farbe der Lösung unterschied sich von der alkalischen Lösungs-

farbe der Muttersubstanz dadurch, dass sie rothbraun und nicht mehr violettroth erschien.

Nach Beendigung der Reaction wurde der Methylalkohol verdampft und der Rückstand nach dem Ansäuern aus verdünntem Äthylalkohol umkrystallisiert, in welchem er leicht löslich ist, in schönen gelben Nadeln krystallisiert, die den Schmelzpunkt von 158° haben. Ich habe nun für die Einführung sowohl einer, wie auch zweier Methylgruppen an Stelle der Wasserstoffatome der Hydroxyle des Dioxyflavons berechnet und gefunden, dass beim Kochen am Rückflusskühler selbst bei großem Überschuss von Jodmethyl nur eines dieser Wasserstoffe durch „CH_3“ ersetzt wird und zwar vermuthlich folgendermaßen:



Die Analyse für diesen Körper ergab:
0·1128 g Substanz ergab:
0·2941 g Kohlendioxyd und 0·0480 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_9O_4.CH_3$:	Gefunden:
C = 71·64%	71·11%
H = 4·47%	4·72%

Dieser Körper gibt mit concentrierter Schwefelsäure eine Gelborange-Farbenreaction.

In NaOH löst er sich mit hellbrauner Farbe, was ebenfalls darauf schließen lässt, dass nur eine CH_3-Gruppe in das Dioxyflavon eingetreten ist.

Dimethyläther von Dioxyflavon.

Die berechnete Menge Dioxyflavon wurde in Methylalkohol gelöst und äquivalente Mengen von Jodmethyl und Natronlauge hinzugefügt; hierauf im Rohr durch circa 2—3 Stunden auf 120°—130° erhitzt.

Nach dem Verdampfen des Methylalkohols, Ansäuern und Krystallisieren aus Äthylalkohol, erhielt ich hellgelbe, lange Nadeln, welche sich durch ihre hellere Färbung deutlich von den dunkler gefärbten Krystallen des Monomethyläthers unterschieden und den Schmelzpunkt von 149·5° zeigten.

0·1705 g angewandte Substanz ergab:

0·4382 g Kohlendioxyd und 0·0720 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_8O_4(CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 72·34%	72·09%
H = 4·96%	4·70%

Mit concentrierter Schwefelsäure erhielt ich Gelborange-Farbenreaction.

Dasselbe Dioxyflavon erhält man auch, wenn man das früher beschriebene Triacetylgallacetophenonbromid mit Benzaldehyd unter denselben Bedingungen condensiert.

Während das oben beschriebene Dioxyflavon mit wässerigen Alkalien auch längere Zeit anscheinend ohne Zersetzung gekocht werden kann, findet beim Erhitzen mit concentrierter Natronlauge auf höhere Temperatur im Rohr, oder beim Schmelzen mit NaOH, eine vollständige Spaltung der Moleküle statt.

Es gelang leicht eines der entstehenden Spaltungsproducte (Acetophenon) hierbei zu isolieren, während

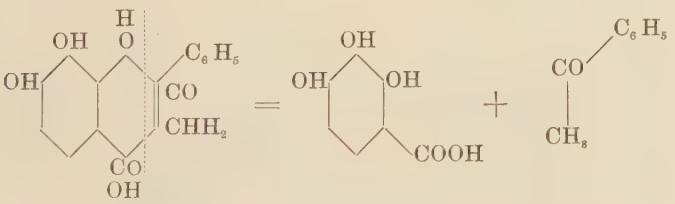
das andere, vermuthlich Pyrogallolcarbonsäure, nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnte.

Ich erhitzte 1 g des Farbstoffes mit etwa 10 ccm einer 30%igen Natronlauge im Rohr einige Stunden auf 180°—200°, nach welcher Zeit die rothviolette Farbe des Natronsalzes vollständig verschwunden ist und einer braunen Platz gemacht hat.

Der Rohrinhalt wurde hierauf nahezu neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Aus dem schwach milchig getrübten Destillat lässt sich durch Äther ein Öl (0·15 g) extrahieren, welches den Geruch und die charakteristischen Reactionen des Acetophenons zeigte. Ich überzeugte mich von der Identität desselben mit Acetophenon namentlich durch Überführung in die gut krystallisierende Hydrazinverbindung, welche sich mit einer aus Acetophenon zum Vergleich dargestellten, vollständig identisch erwies. Diese Spaltung des Dioxyflavons ist durchaus analog der von Piccard beobachteten Spaltung des Chrysins mit Natronlauge und beweist die nahe Verwandtschaft beider Substanzen, die sich nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen von einander unterscheiden.

Die Spaltung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

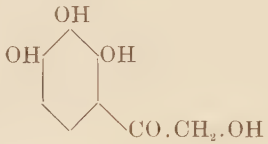


Dioxyflavon. Acetophenon.

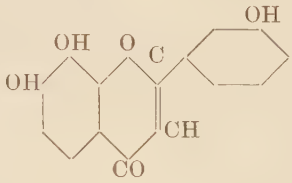
Condensation von Chlorgallacetophenon mit m-Oxybenzaldehyd.

Die berechnete Menge Gallacetophenonchlorid wurde in Wasser gelöst, hierauf der m-Oxybenzaldehyd hinzugefügt und bis zur Lösung erhitzt.

Schön violettrothe Farbe tritt ein, wenn man Alkalilösung in genügender Menge hinzusetzt, wobei ich annehme, dass auch hier die Reaction intermediär folgenden Körper bildet:



Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein gelber in Nadeln krystallisierender Körper aus, in quantitativer Ausbeute, dem die Constitution:



zukommt.

Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz in reinem Zustande bei 223°.

Dieser Körper ist leicht löslich in absolutem, schwerer in verdünntem Alkohol, löslich in NaOH mit violettrother, in Soda mit rothbrauner Farbe; schwer löslich in Essigsäure, leichter in Eisessig.

Löst man dieses Flavon-Derivat in heißer Natronlauge und versetzt mit Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten der Körper in gelben Nadeln ab.

0·1587 g zur Verbrennung verwendete Substanz gab:

0·3880 g Kohlendioxyd und 0·0545 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 66·66%	66·67%
H = 3·70%	3·82%

Mit concentrierter Schwefelsäure erhielt ich Orange-Farbenreaction.

Triacetylverbindung.

$C_{15}H_7O_5 . (CO . CH_3)_3$.

3·8 g der Condensation wurden mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat am Kühlrohr einmal aufgekocht.

Beim Abkühlen erstarrte der Inhalt des Kolbens, wurde aus Eisessig umkrystallisiert und nach dem Waschen mit Wasser bei 100° scharf getrocknet.

Schon nach der ersten Krystallisation erhielt ich weiße Nadeln, die den Schmelzpunkt von 168° zeigten.

Bei Zusatz von Ätznatron bleibt die Acetylverbindung in der Kälte unbeeinflusst, erst bei längerem Stehen oder Kochen tritt Verseifung und damit violettrothe Auflösung ein.

Die Analyse für 0·0907 g Substanz ergab:

0·2119 g Kohlendioxyd, 0·0350 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$:	Gefunden:
C = 63·64%	63·73%
H = 4·04%	4·28%

Tribenzoylverbindung.

$C_{15}H_7O_5.(CO.C_6H_5)_3$.

Ebenso wie durch den Acetylrest ließen sich die 3 Hydroxylwasserstoffe der Condensation durch den Benzoylrest $CO.C_6H_5$ ersetzen. Ich schüttelte die stark alkalische Lösung der abgewogenen Substanz mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, unter schwacher Kühlung, bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs und erhielt eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung, die den Schmelzpunkt von 173° besitzt. Dieselbe ist in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in Eisessig, woraus man sie in obiger Krystallform erhalten kann.

0·2093 g Substanz gab bei der Analyse:
0·5670 g Kohlendioxyd und 0·0734 g Wasser.

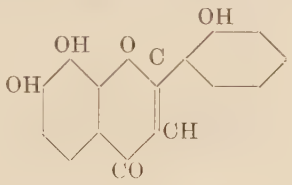
Berechnet für $C_{15}H_7O_5(CO.C_6H_5)_3$:	Gefunden:
C = 74·22%	73·88%
H = 3·78%	3·89%

Chlorgallacetophenon und Salicylaldehyd.

Nachdem ich auf die früher besprochene Art eine Condensation mit der m-Oxyverbindung von Benzaldehyd erhalten hatte, untersuchte ich die Reactionserscheinungen mit der o-Oxyverbindung dieses aromatischen Aldehyds. Zu diesem Zwecke löste ich 5 g von Salicylaldehyd in verdünntem Alkohol und

versetzte mit der wässerigen Lösung von Chlorgallacetophenon. Nach gelindem Erwärmen machte ich die Lösung alkalisch.

Bei genügendem Säurezusatz scheidet sich ein gelber Körper ab, dem die Constitution



zukommt.

Nachdem ich am Saugfilter abgesaugt und mit Wasser genügend ausgewaschen hatte, krystallisierte ich dieses isomere Dioxyflavon aus sehr verdünntem Alkohol um. Es hatte den Schmelzpunkt von 214° bis 216°.

In Natronlauge löst es sich mit violettrother Farbe, in Soda kirschroth. In Äther, Benzol, Xylol ist diese Verbindung fast unlöslich.

Mit concentrierter Schwefelsäure erhielt ich Orange-Farbenreaction.

Die Analyse von 0·1528 g Substanz ergab:
0·3388 g Kohlendioxyd, 0·0594 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 66·67%	66·42%
H = 3·70%	4·32%

Triacetylverbindung.

$C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$.

In ebenso glatter Weise, wie mir die Darstellung der Triacetylverbindung aus dem Condensationsproduct

von m-Oxybenzaldehyd mit Chlorgallacetophenon gelang, gieng auch die Darstellung dieser Verbindung vor sich.

1 Theil des Condensationsproductes und die berechnete 3fache Menge Acetanhydrid mit etwas wasserfreiem Naac einmal aufgekocht, gaben beim Erkalten einen in glänzenden Nadeln krystallisierenden Körper, der aus Eisessig umkrystallisiert den Schmelzpunkt von 160° zeigte. Dieser Körper zeigt beim Behandeln mit Na OH dieselben Eigenschaften wie sein Isomeres.

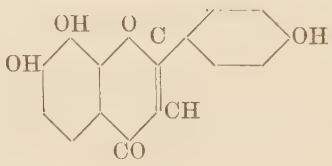
0·1320 g Substanz, für die Analyse verwendet, ergab:

Berechnet für $C_{15}.H_7.O_5(CO\,CH_3)_3$:	Gefunden:
C = 63·63%	63·63%
H = 4·04%	4·12%

Condensation mit p-Oxybenzaldehyd.

Abgewogene Mengen Gallacetophenonchlorid und p-Oxybenzaldehyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit der zur Condensation nöthigen Menge von Na OH versetzt bis zu deutlich violettrother Farbenreaction, hierauf mit Salzsäure angesäuert.

Allmählich scheidet sich ein dunkelgelber Körper in Flocken ab, von der vermuthlichen Constitution:



Dieses isomere Dioxyflavon liefert in Bezug auf seine beiden früher besprochenen, weniger günstige Ausbeute, ebenso wie es eine geringere Krystallisationsfähigkeit zeigt. Man kann diesen Körper aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen erhalten, die den Schmelzpunkt von 220° zeigen.

Die Analyse dieses Körpers, bei Anwendung von 0·1230 g Substanz, ergab:

0·3005 g Kohlendioxyd, 0·0385 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 66·67%	66·62%
H = 3·70%	3·48%

Triacetylverbindung.

$C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$.

Die Art der Darstellung dieser Acetylverbindung ist im Wesentlichen dieselbe, wie die seiner Isomeren, krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln und besitzt den Schmelzpunkt von 200°.

Beim Behandeln mit Natronlauge tritt allmählich Abspaltung der Acetylgruppen unter schließlicher Violettfärbung ein.

0·2299 g für die Analyse verwendete Substanz ergab:

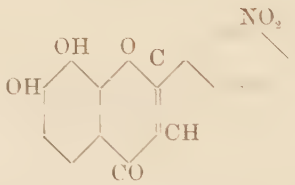
Berechnet für $C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$:	Gefunden:
C = 63·63%	63·27%
H = 4·04%	4·33%

nach einem Ergebnis von 0·5334 g Kohlendioxyd und 0·0896 g Wasser.

Chlorgallacetophenon und m-Nitrobenzaldehyd.

2 g m-Nitrobenzaldehyd, desgleichen 2 g Gallacetophenonchlorid wurden in wenig Alkohol gelöst und dann Ätzkali hinzugefügt. Dies muss vorsichtig und in keinem zu großen Überschuss geschehen, da sich sonst, statt der charakteristischen rothen Lösung, eine Schmiere ergibt.

Das sich hierauf nach dem Ansäuern abscheidende Condensationsproduct krystallisiert aus Alkohol in dunkelgelben Nadeln, die den Schmelzpunkt von 219° und die Constitution



besitzen.

Mit concentrierter Schwefelsäure tritt auch hier Orangefärbung ein.

Die für die Analyse dieses Körpers durchgeführte Stickstoffbestimmung ergab für 0·1145 g Substanz:

Berechnet für $C_{15}H_9O_4.NO_2$:	Gefunden:
$N = 4{\cdot}84\%$	$5{\cdot}33\%$

bei 741·5 B, 21° T, 5·5 ccm.

Diacetylverbindung.

$C_{15}.H_7.O_4.NO_2.(CO.CH_3)_2$

Die Darstellung dieses Diacetylderivates geschieht in ähnlicher Weise, wie die der früher Beschriebenen

und lässt sich durch Krystallisation aus Eisessig rein erhalten.

Bei 198° färbt sich der weisse Körper gelb, bis er schliesslich bei 218°—219° unter Zersetzung schmilzt. Ebensolche weisse Nadeln erhielt ich beim Abscheiden dieser Verbindung aus Benzollösung.

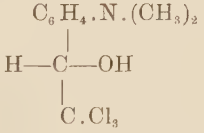
0·1589 g Substanz geben:

0·3480 g Kohlendioxyd, sowie 0·0496 Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_7O_4.NO_2.(CO\,CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 59·37%	59·72%
H = 3·38%	3·46%

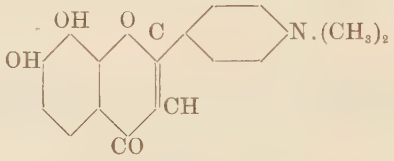
Chlorgallacetophenon und Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd.

Die Darstellung des Aldehyds erfolgte nach den Angaben von G. Zierold (D. R. P. 61551). 14 Theile Chloral, 9 Theile Phenol, 12 Theile Dimethylanilin wurden 24 Stunden stehen gelassen, unter häufigem Schütteln, hierauf mit verdünnter Natronlauge angerührt. Beim nachherigen Versetzen mit verdünnter Salzsäure krystallisiert in weissen Nadeln das Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan heraus, von folgender Zusammensetzung:



Aus dieser Verbindung stellte ich nun den Aldehyd in der Weise dar, dass ich die Gruppe CCl_3H mit der berechneten Menge von concentrierter Kalilauge

abspaltete und den Rückstand mit Wasserdampf destillierte. Nun wurden berechnete Mengen des Aldehyds und des Gallacetophenonchlorid in Wasser gelöst, mit Kalilauge versetzt und angesäuert. Doch muss ein Säureüberschuss vermieden werden, da sich sonst die salzsaure Salzlösung bildet. Zweckmäßig verwendet man hiebei zur Fällung Naac, auf dessen Zusatz sich das in schönen, rhombischen, dunkelrothen Täfelchen krystallisierende Condensationsproduct abscheidet von folgender Constitution:



Das Condensationsproduct ist schwer löslich in absolutem Alkohol, sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es schmilzt bei 203°.

0·1433 g Substanz gaben:

0·3637 g Kohlendioxyd, 0·0640 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_9O_4.N.(CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 68·56%	69·21%
H = 5·04%	4·95%

Wie zu erwarten, löst sich der Körper sowohl in Säuren, wie in Alkalien.

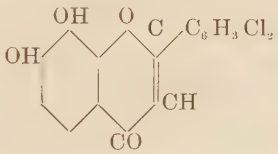
Diacetylverbindung.

Um diese Verbindung zu erhalten, kochte ich die 2fache berechnete Menge Acetanhydrid mit 1 Theil der Condensation unter Zusatz von etwas wasserfreiem Naac.

In schönen hellrothen Nadeln krystallisiert dieses Derivat aus Eisessig und zeigt den constanten Schmelzpunkt von 182°.

Chlorgallacetophenon und Dichlorbenzaldehyd.

2 g Dichlorbenzaldehyd wurden mit der berechneten Menge Gallacetophenonchlorid in verdünntem Alkohol gelöst und hierauf zuerst mit Kalilauge und dann mit verdünnter Säure behandelt, bis das schön gelbe Reactionsproduct



herausfiel, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Der sich durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnende Körper schmolz bei 212° unter Zersetzung.

In Äther ist das Dichlordioxyflavon nahezu unlöslich, in Na_2CO_3 mit braunrother Farbe, in Wasser unlöslich. In Benzol löst es sich sehr schwer, sich daraus in Flocken abscheidend, in Xylol unlöslich.

Mit concentrierter Schwefelsäure tritt Orangefarbe ein.

Die für 0·1132 g durchgeführte Chlorbestimmung ergab: 0·0995 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{15}H_8O_4Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 21·98%	21·74%

Diacetylverbindung.

$C_{15} H_6 O_4 Cl_2 (CO . CH_3)_2$.

Diese Acetylverbindung wurde ebenso wie die früher Besprochenen dargestellt.

Aus Eisessiglösung erhält man dieses Derivat in weißen Nadeln, die bei 203° schmelzen. Durch Behandlung mit Natronlauge tritt Verseifung und violettrothe Auflösung ein.

Die für 0·1402 g Substanz durchgeführte Chlorbestimmung gab:

Berechnet für $C_{19} H_{12} O_6 Cl_2$:	Gefunden:
$Cl = 17·46\%$	$17·44\%$

bei einem Schmelzrückstand von 0·0989 g Ag Cl.

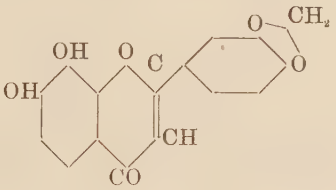
Chlorgallacetophenon und Piperonal.

Diese unten beschriebene Condensation zeichnet sich durch ihre außerordentliche Krystallisationsfähigkeit vor allen anderen aus.

4 g Piperonal wurden mit 3·6 g Gallacetophenonchlorid in einem Kolben zusammengebracht und in wenig Alkohol gelöst. Mit concentrierter Kalilauge versetzt, tritt kirschrothe Auflösung ein, die in ihrer Nuance von der Lösungsfarbe der anderen Condensationsproducte deutlich verschieden ist.

Mit Schwefelsäure versetzt, krystallisiert der

Körper in schönen rothgelben Nadeln heraus von der vermuthlichen Constitution



Die sich in absolutem Alkohol sehr schwer lösenden Nadeln besitzen den Schmelzpunkt von 222°.

Soda löst mit braunrother Farbe, in Äther fast unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich.

Alle Condensationen, die ich in dieser Arbeit besprach, gaben mit concentrierter Schwefelsäure eine mehr oder weniger ausgesprochene Orangefärbung. Dieses Condensationsproduct jedoch zeigte eine schöne fuchsinrothe Färbung.

Es scheint daher, als ob der Gruppe $O.CH_2.O$ im Aldehyd selbst die Rolle eines Chromophors zukäme; denn ebenso erhielt ich die später besprochene Diacetylverbindung dieses Körpers nicht weiß, sondern gelb, allerdings heller gefärbt als die Muttersubstanz.

Ein Versuch, das schwefelsaure Salz dieser Verbindung zu analysieren, gab kein stimmendes Resultat.

Trotzdem dieses Salz in prachtvoll rothen Nadeln krystallisiert, zersetzt es sich, sowie alle anderen Säuresalze dieser Condensationen an der Luft sowohl, wie beim Waschen mit Wasser und gibt Exsiccatortrocken gleichfalls nur unzureichende Analysen.

Die für die Condensation durchgeführte Analyse von 0·170 g Substanz ergab:

0·402 g Kohlendioxyd und 0·0593 g Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6$:	Gefunden:
C = 64·42%	64·48%
H = 3·36%	3·88%

Diacetylverbindung.

$C_{16}.H_8.O_6(CO.CH_3)_2$.

Obige Verbindung wurde durch Kochen der Condensation mit Acetanhydrid und etwas wasserfreiem Naac hergestellt.

Die Reactionsflüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten in gelben seidenglänzenden Nadeln.

Nach der Krystallisation aus Eisessig erhielt ich dasselbe analysenrein mit dem constanten Schmelzpunkt von 210°—211°.

Da die früher dargestellten Acetylkörper alle weiß sind, veranlasste mich die Gelbfärbung dieser Verbindung nochmals in der vorgenannten Weise zu acetylieren. Doch auch dann behielt dieselbe die gelbe Farbe bei; selbst bei anhaltendem Kochen mit Thierkohle ändert sich das Aussehen dieses Körpers nicht.

Es scheint also auch hier die im Aldehyd enthaltene Gruppe $O.CH_2.O$ eine chromophore zu sein. Ein Zusatz von verdünnter Natronlauge in der Kälte lässt den Körper völlig unverändert; erst bei längerem Stehen oder Kochen tritt Hydrolyse ein und damit verbundene kirschrothe Lösung.

Die für diesen Körper durchgeführte Verbrennung von 0·1625 g Substanz gab:

0·3760 Kohlendioxyd, sowie 0·054 g Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_8O_6(CO.CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 62·82%	63·10%
H = 3·66%	3·67%

Dibenzoylverbindung.

$C_{16} H_8 O_6 (CO . C_6 H_5)_2$.

Durch Schütteln der Condensation in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs wurde obige Verbindung hergestellt.

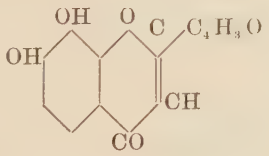
Aus Eisessig krystallisiert dieselbe in deutlich gelb gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt von 178° besitzen.

0·1385 g Substanz zur Analyse verwendet gab:
0·3598 g Kohlendioxyd, sowie 0·0412 g Wasser.

Berechnet für $C_{16} H_8 O_6 (CO . C_6 H_5)_2$:	Gefunden:
C = 71·14%	70·85%
H = 3·55%	3·31%

Chlorgallacetophenon und Furfurol.

Die berechneten Mengen Furfurol und Gallacetophenonchlorid zunächst mit Alkali und dann mit Säure unter gelindem Erwärmen behandelt, gaben einen aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln krystallisierenden Körper



der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieser Körper bräunt sich bei 218°, während er bei 225° schmilzt.

In concentrierter Schwefelsäure löst sich diese Verbindung gelbroth, in einer Nuance, welche etwa die Mitte hält zwischen den Farbenreactionen der Condensationsverbindungen aus Benzaldehyd und Piperonal.

Die Analyse von 0·1360 g Substanz gab:

0·3184 g Kohlendioxyd, sowie 0·0422 g Wasser.

Berechnet für $C_{13}H_8O_5$:	Gefunden:
C = 63·93%	63·85%
H = 3·27%	3·44%

Denselben Körper konnte ich darstellen, wenn ich Triacetylgallacetophenonbromid und Furfurol unter denselben Bedingungen condensierte.

Diacetylverbindung.

$C_{13}H_6O_5(CO.CH_3)_2$.

Dieses Derivat, ebenso dargestellt, wie die früher beschriebenen Acetylverbindungen, krystallisiert aus Eisessig in blassgelben Nadeln, welche den Schmelzpunkt von 201° besitzen.

Bei längerem Stehen oder Kochen mit Alkali gibt diese Verbindung die allen diesen Acetylderivaten eigene Auflösung unter Violettfärbung.

0·140 g Substanz gab:

0·318 g Kohlendioxyd, 0·0496 g Wasser.

Berechnet für $C_{13}.H_6O_5(CO.CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 62·19%	61·94%
H = 3·65%	3·93%

Zusammenfassung.

1. Darstellung von Gallacetophenonchlorid nach Nencki.

20 g Pyrogallol, 20 g Monochloressigsäure im Kolben geschmolzen und als wasserentziehendes Mittel 14 g Phosphoroxychlorid verwendet, ergaben

$C_6 H_2 . (OH)_3 CO . CH_2 Cl$ Schmelzpunkt 168°.

2. Aus dem Gallacetophenon stellte ich das Triacetylgallacetophenon dar

$C_6 H_2 (O . CO . CH_3)_3 CO . CH_3$ Schmelzpunkt 83°.

Durch Bromierung vorgenannten Körpers in der Hitze und unter Einfluss des Sonnenlichtes erhielt ich

3. das Triacetylgallacetophenonbromid

$C_6 H_2 (O . CO . CH_3)_3 CO . CH_2 Br$ Schmelzpunkt 103°.

4. Die Condensation von Chlorgallacetophenon mit Benzaldehyd lieferte das von P. Friedländer und H. Rüdt erhaltene Dioxyflavon mit dem Schmelzpunkte 221°, das bei Behandlung mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure die Salze dieser Säuren ergab, ebenso wie ich durch Versetzen

der verdünnten alkoholischen Lösung des Dioxyflavons das Thonerde-, Eisen- und Baryumsalz gewann.

5. Dibenzoylverbindung von Dioxyflavon:

$C_{15}H_8O_4(CO.C_6H_5)_2$ Schmelzpunkt 192·5°—194°.

6. Monomethyläther des Dioxyflavons:

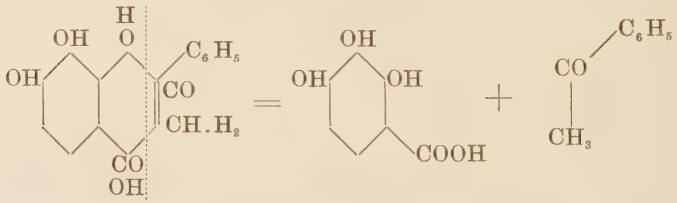
$C_{15}.H_9O_4.CH_3$ Schmelzpunkt 158°.

7. Dimethyläther von Dioxyflavon:

$C_{15}.H_8O_4.(CH_3)_2$ Schmelzpunkt 149·5°.

8. Triacetylgallacetophenonbromid mit Benzaldehyd condensiert, lieferte dasselbe Dioxyflavon.

9. Die mit Natronlauge im Rohr durchgeführte Spaltung des Dioxyflavons lieferte:



10. Die Hydrazinverbindung des entstandenen Acetophenons erwies sich mit einer zum Vergleich dargestellten vollkommen identisch.

11. Condensation mit m-Oxybenzaldehyd:

$C_{15}H_{10}O_5$ Schmelzpunkt 223°

12. Triacetylverbindung obiger Condensation:

$C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$ Schmelzpunkt 168°.

13. Tribenzoylverbindung derselben Condensation:

$C_{15}.H_7.O_5(CO\,C_6H_5)_3$ Schmelzpunkt 173°.

14. Condensation mit Salicylaldehyd:

$C_{15}H_{10}O_5$ Schmelzpunkt 214°—216°.

15. Triacetylverbindung:

$C_{15}.H_7.O_5(CO.CH_3)_3$ Schmelzpunkt 160°.

16. Condensation mit p-Oxybenzaldehyd:

$C_{15}.H_{10}.O_5$ Schmelzpunkt 220°.

17. Triacetylverbindung:

$C_{15}.H_7.O_5(CO.CH_3)_3$ Schmelzpunkt 200°.

18. Condensation mit m-Nitrobenzaldehyd:

$C_{15}.H_9O_4.NO_2$ Schmelzpunkt 219°.

19. Diacetylverbindung:

$C_{15}.H_7O_4.NO_2(CO.CH_3)_2$ Schmelzpunkt 218°—219°.

20. Chlorgallacetophenon und Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd:

Die Darstellung des Aldehyds erfolgte nach den Angaben von G. Zierold (D.R.P 61551), indem ich aus dem zunächst entstandenen Dimethyl-p-Amidophenyloxytrichloräthern durch Behandlung mit der berechneten Menge von Kalilauge die Gruppe CCl_3H abspaltete.

$C_{15}.H_9O_4N(CH_3)_2$ Schmelzpunkt 203°.

21. Diacetylverbindung:

$C_{15}.H_7O_4N(CH_3)_2.(CO\,CH_3)_2$ Schmelzpunkt 182°.

22. Chlorgallacetophenon und Dichlorbenzaldehyd:

$C_{15} H_8 O_4 Cl_2$ Schmelzpunkt 212°.

23. Diacetylverbindung:

$C_{15} . H_6 O_4 Cl_2 (CO . CH_3)_2$ Schmelzpunkt 203°.

24. Chlorgallacetophenon und Piperonal:

Dieses Condensationsproduct ist ausgezeichnet durch seine besondere Krystallisationsfähigkeit.

Schmelzpunkt 222°.

25. Diacetylverbindung:

$C_{16} H_8 O_6 . (CO . CH_3)_2$ Schmelzpunkt 210°—211°.

26. Chlorgallacetophenon und Furfurol:

$C_{13} H_8 O_5$ Schmelzpunkt 225°.

27. Diacetylverbindung:

$C_{13} . H_6 O_5 . (CO . CH_3)_2$ Schmelzpunkt 201°.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen lassen auch zu dem Schlusse kommen, dass die Condensation von o-Oxybenzoylalkoholen mit aromatischen Aldehyden wohl eine allgemeine Giltigkeit hat, und dass sie unter Anwendung der nöthigen Combinationen nicht nur theoretisches, sondern wegen ihres Zusammenhanges mit den natürlichen gelben Pflanzenfarbstoffen auch praktisches Interesse bieten kann, insbesondere da die Mengen, in welchen sich die Condensationsproducte bilden, in allen Fällen gut sind.